

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06143798 A**

(43) Date of publication of application: **24.05.94**

(51) Int. Cl. **B41M 5/00**
B32B 27/18
// B32B 27/00

(21) Application number: **04299829**

(22) Date of filing: **10.11.92**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **MIKAMI TOMOKO**
NAKAHARA KATSUJI
MATSUURA KAZUO

(54) **RECORDING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a recording sheet which has favorable ink absorption and image quality and is superior in water resistance.

CONSTITUTION: In a recording sheet having a recording layer which is obtained by laminating in order of a dye fixing layer and dye permeation and ink absorption layer on at least one side of a plastic film, the dye fixing layer consists mainly of quaternary ammonium salt polymer and cation-modified vinyl alcohol and the dye permeation

and ink absorption layer consists mainly of a polymer having an anionic group or its neural salt and water-soluble polymer.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-143798

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		B 9221-2H		
B 3 2 B 27/18		Z 6122-4F		
// B 3 2 B 27/00		F 7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-299829	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成4年(1992)11月10日	(72)発明者	三上 友子 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	中原 勝次 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	松浦 和夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 記録シート

(57)【要約】

【目的】インク吸収性、画像品質が良好で耐水性に優れた記録シートを提供する。

【構成】プラスチックフィルムの少なくとも片面に、染料定着層と染料透過・インク吸収層を順次積層した記録層を有する記録シートにおいて、染料定着層が第4級アンモニウム塩重合体とカチオン変性ポリビニルアルコールを主成分とし、染料透過・インク吸収層がアニオン性基またはその中和塩官能基を有する重合体と水溶性高分子を主成分とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックフィルムの少なくとも片面に、染料定着層と染料透過・インク吸収層を順次積層した記録層を被覆してなる記録シートにおいて、該染料定着層が第4級アンモニウム塩重合体とカチオン変性ポリビニルアルコールを主成分とし、該染料透過・インク吸収層がアニオン性基またはその中和塩官能基を有する重合体と水溶性高分子を主成分とすることを特徴とする記録シート。

【請求項2】 アニオン性基がスルホン酸基であることを特徴とする請求項1に記載の記録シート。

【請求項3】 アニオン性基またはその中和塩官能基を有する重合体がスチレン共重合体であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は記録シートに関するものであり、さらに詳しくは画像濃度が高く、画像の色調が鮮明で、インク吸収性に優れ、しかも耐水性、耐摩耗性に優れたインクジェットプリンター用記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、OAの普及により、オフィス内で文書を作成し記録する要求が高まっており、低騒音で画像品質に優れたプリンターが求められている。これらの要求を満たすプリンターの一つとしてインクジェットプリンターが実用化されている。インクジェットプリンターにはノズルの詰まりを防ぐために乾燥し難いインクが用いられ、このインクの成分は、バインダー、染料、溶媒、添加剤などを水に溶解したものが一般的である。従って、記録シートは吸水性の良いものを用いることが必要であり、通常、インク吸収性の良い特別な紙が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 一方、インク吸収性の低いシートを用いると、インクの乾燥が不十分となったり、あるいは全く乾燥しないことも起こり、指でこすったり、重ね合わされたりすると、記録部分が汚れて、事実上使用できない。

【0004】 これらの点を改良するために、基材のインク吸収性を向上させるために、例えばポリビニルアルコール、でんぷん、ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロースやメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸やその塩類などの水溶性高分子記録層を設けることが提案されているが、従来の記録層はインク吸収性を満足しているにしても、耐水性が悪く、記録層や記録部が水に溶けて記録画像が消失したり、また表面がべとについて記録画像がにじんだり、シートを積層した場合ブロッキングを生じたりする問題点を有するものであった。本発明はかかる問題点を解決し、

インク吸収性に優れ、かつ染料定着性、耐水性に優れた記録シートを提供することを目的としたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的に沿う本発明の記録シートはプラスチックフィルムの少なくとも片面に、染料定着層と染料透過・インク吸収層を順次積層した記録層を被膜してなる記録シートにおいて、染料定着層が第4級アンモニウム塩重合体とカチオン変性ポリビニルアルコールを主成分とし、染料透過・インク吸収層がアニオン性基またはその中和塩官能基を有する重合体と水溶性高分子を主成分とすることを特徴とする。

【0006】 本発明におけるプラスチックフィルムの材質としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリP-フェニレンスルフィド、ポリエーテルエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。また、これらの共重合体やブレンド物やさらに架橋したものをを用いることもできる。

20 【0007】 さらに上記プラスチックフィルムの中でもポリエステル、好ましくはポリエチレンテレフタレートが機械的特性、作業性の点から好ましい。

【0008】 本発明におけるポリエステルとは、周知のもの、具体的には例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス- α , β (2-クロルフェノキシ)エタン4,4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等の2官能カルボン酸の少なくとも1種と、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等のグリコールの少なくとも1種とを重縮合して得られるポリエステルを挙げることができる。また、該ポリエステルには本発明の目的を阻害しない範囲内で他種ポリマーをブレンドしたり、共重合しても良いし、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、顔料、紫外線吸収剤などが含まれていても良い。ポリエステルの固有粘度(25℃オルトクロルフェノール中で測定)は0.4~2.0であり、好ましくは0.5~1.0の範囲のものが通常用いられる。

【0009】 また、本発明に用いるポリエステルフィルムは、フィルム内部に微細な気泡を含有させ、該気泡で光を散乱させることにより白色化させているものを用いることもできる。この微細な気泡の形成は、フィルム母材、例えばポリエステル中に、非相溶ポリマー、例えばポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリプロピレン、ポリビニル- ϵ -ブタン、1,4-トランス-ポリ-2,3-ジメチルブタジエン、セルローストリアセテート、セルローストリプロピオネート、ポリクロロトリフルオロエチレンなどを細かく分散させ、それを一軸または二軸に延伸することにより形成される。延伸に際して、非相溶ポリマー粒子の周

プロピル) メタクリルアミド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-N-メチルイミダゾールおよびこれらの4級化物等の4級アンモニウム塩基等のカチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と、酢酸ビニルを共重合し、得られたコポリマーを常法によりけん化することにより得られる。

【0020】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン性基単位の含有量は0.1～10モル%の範囲が好ましい。

【0021】カチオン変性ポリビニルアルコールの酢酸ビニル単位のけん化度は、カチオン性基の含有量によっても異なり、記録シートの用途により選択すべきであるが、通常50～100モル%、好ましくは70～99モル%の範囲から選ばれる。

【0022】また、カチオン変性ポリビニルアルコールの重合度は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択されるが、通常、500～3000の範囲のものが使用される。

【0023】第4級アンモニウム塩化合物とカチオン変性ポリビニルアルコールは、第4級アンモニウム塩重合物/カチオン変性ポリビニルアルコールの重量比で1/4～4/1、好ましくは1/3～3/1、より好ましくは1/2～2/1の範囲から選ばれる。第4級アンモニウム塩重合物/カチオン変性ポリビニルアルコールが1/4未満では形成される記録層の耐水性が悪く、4/1を越える場合には混合液の相溶性が悪くなるため、好ましくない。

【0024】本発明の染料定着層には、本発明の目的とする染料定着性を損なわない範囲で必要に応じて、水溶性ポリマー、水分散性ポリマーやその他の高分子樹脂、有機粒子、無機粒子を添加しても良い。染料定着層の塗布厚さは特に限定されないが、0.1～20μm、好ましくは0.5～10μmである。これより薄いと染料定着性が劣り、これより厚いと作業性が悪くなったり、ブロッキングを生じやすくなり好ましくない。

【0025】本発明の記録シートにおいては上記染料定着層の上にさらに染料透過・インク吸収層を設けることが必要である。

【0026】本発明の染料透過・インク吸収層は、アニオン性基またはその中和塩官能基を有する重合物と水溶性高分子を主成分とする。

【0027】本発明で用いられるアニオン性基とは、スルホン酸基、カルボキシル基、硫酸エステル基、磷酸エステル基等である。

【0028】本発明で好ましく用いられるアニオン性基はスルホン酸基であり、スルホン酸基を有する重合性単量体としては、例として挙げれば、スチレンスルホン酸、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸などのオレフィンスルホン酸などがある。アニオン性基を有する重合性単量体は単独でも2種以上の混合系で用いてもよ

く、さらに疎水性の重合性単量体との共重合物であってもよい。

【0029】疎水性の単量体としてはスチレンや無水マレイン酸、アクリル酸系エステルなどがあげられ、ここでいうアクリル酸系エステルとは、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルをさすもので、好ましくは脂肪族アルコールのエステルである。例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、プロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0030】さらにアニオン性基含有重合物をアルカリ、アンモニアまたはアミン等の塩基でアニオン性基の一部または全部を中和させてもよく、塩基としては、例としてあげれば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水酸化物、アンモニア、エチルアミン等の1級アミン、ジエチルアミン等の2級アミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン等がある。

【0031】アニオン性基またはその中和塩官能基のアニオン性基またはその中和塩官能基を有する重合物における含有量は0.1～30モル%、好ましくは1～10モル%の範囲から選ばれる。0.1モル%以下では、染料透過性が不十分となり、30モル%以上では、形成される記録層の耐水性が悪くなるために好ましくない。

【0032】本発明における水溶性高分子とは常温で水に可溶な高分子をいうが、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸またはそのエステル、塩類およびそれらの共重合体、ポリヒドロキシエチルメタクリレートおよびその共重合体などのビニル系重合体、あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基など官能基変性重合体などを好ましく用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0033】アニオン性基またはその中和塩官能基を有する重合物と水溶性高分子はアニオン性基またはその中和塩官能基を有する重合物/水溶性高分子が重量比で1/4～4/1が好ましく、より好ましくは1/3～3/1、さらに好ましくは1/2～2/1である。アニオン性基またはその中和塩官能基を有する重合物/水溶性高分子が1/4未満では形成される記録層の染料透過性が不十分だったり、耐水性が悪く、4/1を越える場合には混合液の相溶性が悪くなるため、好ましくない。

【0034】本発明において染料透過・インク吸収層の記録特性をより高めるために、無機または有機粒子を染料透過・インク吸収層に分散させても良い。無機粒子と

10

20

30

40

50

しては、例えば、シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミ、合成ゼオライト、アルミナ、酸化亜鉛、雲母などが挙げられる。有機粒子としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、それらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネートなどのプラスチックpigメントを好ましく用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0035】染料透過・インク吸収層の塗布厚さは特に限定されないが、0.5～20 μ m、好ましくは1～10 μ mである。これより薄いとインク吸収性が劣ったり、ブロッキングを生じやすくなり、これより厚いと作業性が悪くなり、好ましくない。本発明において染料定着層および染料透過・インク吸収層には本発明の特性を損なわない範囲で公知の添加剤、例えば消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、染料などを含有せしめても良い。

【0036】本発明においては、記録シートの走行性、重走性を改良するために記録層と反対面のプラスチック表面に上記第4級アンモニウム塩や他の帯電防止剤を塗布したり、無機や有機の微粒子を含む塗剤を塗布することが望ましい。

【0037】染料定着層および染料透過・インク吸収層の塗布方法は特に限定されないが、グラビアコート法、リバースコート法、キスコート法、ダイコート法、バーコート法など公知の方法を適用することができる。この際、フィルム上には塗布する前に必要に応じて空気中あるいはそのほかの雰囲気中でのコロナ放電処理や、プライマー処理など公知の表面処理を施すことによって、塗布性が良化するのみならず、記録層をより強固にフィルム上に形成することができる。尚、塗剤濃度、塗膜乾燥条件は特に限定されるものではないが、塗膜乾燥条件は基材の諸特性に悪影響を及ぼさない範囲で行うのが望ましい。

【0038】本発明の記録シートは、基材に透明なプラスチックフィルムを用いることにより、オーバーヘッドプロジェクター用シートとして使用できる。

【0039】

【物性の測定方法ならびに効果の評価方法】本発明における各種特性の測定法について説明する。

【0040】(1) 記録性

日本電気(株)製パーソナルコンピュータ98noteにキャノン(株)製バブルジェットプリンターBJC-820Jを連結させ、文字パターンをインクジェット記録し、画像品質、インク吸収性を評価し、記録性を以下のように判定した。尚、画像品質は拡大鏡で肉眼観察にて評価し、インク吸収性は記録直後記録部分を指で1回こすってインクによる記録層の汚れ度合いにより評価した。

【0041】画像品質

◎：非常に良好(ドットが均一で鮮明)

○：良好

△：やや劣る

×：ドットの流れ、はじき、にじみなどがある

【0042】インク吸収性

◎：非常に良好(記録層が全く汚れない)

○：良好

△：やや劣る

10 ×：インクがとれ記録層が汚れる

【0043】(2) 記録層の耐水性

綿棒に水をつけ、記録層を軽くこすって評価した。

【0044】

◎：良好(20回こすっても記録部の脱落なし)

○：やや良好(10～20回こすると記録部が脱落する)

×：不良(10回未満で脱落する)

【0045】

【実施例】本発明を実施例に基づき説明する。

20 【0046】実施例1

(1) 染料定着層塗剤の製造

2-ヒドロキシ3-メタキロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドと2-ヒドロキシエチルアクリレートとを常法のラジカル重合法により重合し、第4級アンモニウム塩重合物を作製した。次にトリメチル-3-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライドと酢酸ビニルを共重合し、得られたコポリマーを常法によりけん化して、カチオン性基を有する単量体単位の含有量が3モル%で酢酸ビニル単位のけん化度88モル%、重合度1750のカチオン変性ポリビニルアルコールを作製した。該第4級アンモニウム塩重合物と該カチオン変性ポリビニルアルコールが固形分比で1/1となるように水-メチルアルコール溶媒に溶解し、固形分10%の塗料とした。

30

【0047】(2) 染料透過・インク吸収層塗材の製造
メチルアクリレートとスチレンスルホン酸を常法により重合し、アニオン性基を有する重合物を作製した。アニオン性基含有重合物とケン化度98モル%、重合度1800のポリビニルアルコールとポリビニルピロリドン

40

(BASF社製“ルビスコール”K-90)およびポリエチレングリコール(ナカライ(株)製ポリエチレングリコール#6000)が固形分比で6/5/1/1となるように水に溶解し、さらにポリメタクリル微粒子(積水化成(株)製 平均粒子径8 μ m)を固形分比で1部添加し、固形分5%の塗料とした。

【0048】(3) 記録シートの製造

常法によって製造されたポリエチレンテレフタレートホモポリマーチップ(固有粘度:0.62、融点:259℃)を用いて、常法によって75 μ mの2軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このようにして得られたポリ

50

エステルフィルムの上にコロナ放電処理を行った。次にコロナ放電処理面に前記(1)の染料定着層塗剤を乾燥後の厚みが8 μ mになるようにグラビアコートにて塗布し、120℃で5分間乾燥させた。次に染料透過・インク吸収層として前記(2)の染料透過・インク吸収層塗剤を乾燥後の厚みが3 μ mになるようにグラビアコートにて塗布し、130℃で1分間乾燥させ、本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、画像品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。また、オーバーヘッドプロジェクターで投影した場合、画像が鮮明でオーバーヘッドプロジェクター用シートとして良好であった。

【0049】実施例2

実施例1において染料定着層組成物として第4級アンモニウム塩重合物(三菱油化(株)製“サフトマー”ST-2100)を用いた以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、画像品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。また、オーバーヘッドプロジェクターで投影した場合、画像が鮮明でオーバーヘッドプロジェクター用シートとして良好であった。

【0050】実施例3

実施例2において、染料定着層組成物としてカチオン変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製PVA-CM-318)を用いた以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、画像品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。また、オーバーヘッドプロジェクターで投影した場合、画像が鮮明でオーバーヘッドプロジェクター用シートとして良好であった。

【0051】実施例4

実施例1において、染料透過・インク吸収層組成物としてアニオン性基含有重合物(三洋化成(株)製“ケミスタット”6120)、ポリビニルアルコール(電気化学(株)製PVA-W-24)を用いる以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、画像品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。また、オーバーヘッドプロジェクターで投影した場合、画像が鮮明でオーバーヘッドプロジェクター用シートとして良好であった。

【0052】実施例5

実施例3において、染料透過・インク吸収層組成物としてアニオン性基含有重合物(三洋化成(株)製“ケミスタット”6120)、ポリビニルアルコール(電気化学 *

* (株)製PVA-W-24)を用い、ポリスチレン微粒子(積水化成(株)製 平均粒子径8 μ m)を固形分比で1部添加する以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、画像品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。また、オーバーヘッドプロジェクターで投影した場合、画像が鮮明でオーバーヘッドプロジェクター用シートとして良好であった。

【0053】実施例6

10 ポリエチレンテレフタレートチップおよび分子量4000のポリエチレングリコールをポリエチレンテレフタレートの重合時に添加したマスターチップを180℃で真空乾燥した後に、ポリエチレンテレフタレート89重量%、ポリエチレングリコール1重量%、ポリメチルペンテン10重量%となるように混合し、270~300℃に加熱された押出機Bに供給する。また、平均粒子径1.0 μ mの炭酸カルシウムを10重量%含有したポリエチレンテレフタレートを上記のように乾燥した後に、押出機Aに供給する。押出機A、Bより押出されたポリマーをA/B/Aの3層構成となるように積層し、Tダイよりシート状に成形した。さらにこのフィルムを表面温度25℃の冷却ドラムで冷却固化した未延伸フィルムを85~95℃に加熱したロール群に導き、長手方向に3.4倍延伸し、25℃のロール群で冷却した。続いて縦延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き、130℃に加熱された雰囲気中で長手に垂直な方向に3.6倍延伸した。その後テンター内で230℃の熱固定を行い、均一徐冷後、室温まで冷やして巻き取り、厚み100 μ m、比重1.0の白色フィルムを
20 得た。該フィルムの積層構成は5/90/5 μ mであった。上記方法によって得られたポリエステルフィルムの上に実施例5の塗剤を用いて同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、画像品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0054】比較例1

実施例1において、染料透過・インク吸収層を被覆しない場合の特性は表1に示した通りで、記録層の画像品質、インク吸収性に劣るものであった。

40 【0055】比較例2

実施例1において、染料定着層を被覆しない場合の特性は表1に示した通りで、記録層の画像品質、耐水性に劣るものであった。

【0056】

【表1】

表 1

	記録シートの特性		
	画像品質	インク 吸収性	耐水性
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	○	◎
実施例 3	○	◎	◎
実施例 4	◎	◎	○
実施例 5	◎	◎	◎
実施例 6	◎	◎	◎
比較例 1	△	△	○
比較例 2	△	○	×

【0057】

【発明の効果】本発明の記録シートは耐水性、画像品質、インク吸収性が非常に優れたものであり、カラーおよびモノクロインクジェットプリンター用記録シートやオフセット印刷、フレキソ印刷などの用途において好ましく用いることができる。また、オーバーヘッドプロジ *

* エクター用シート、ラベルなどに適用することもできる。さらに本発明の記録シートは優れたインク吸収性、基材の密着性などを利用して、昇華型を含む感熱インク受容体、電子写真トナー受容体、ファブリックインク受容体など他のインクやトナー受容体としても適用することができる。